



SANADA et al  
March 24, 2004  
BSKB, LLP  
703-205-8000  
1188-0117P  
2012

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 0 月 1 6 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 0 1 6 5 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 0 1 6 5 6 ]

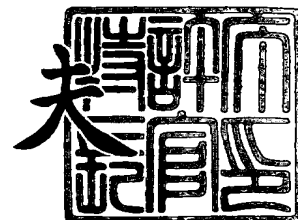
出      願      人            三井化学株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 4 年    2 月 2 6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 3 9 7 2



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001525

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41N 1/14

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 真田 隆幸

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 小出 哲裕

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 鈴木 祐子

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 高野 弘二

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内

    【氏名】 内藤 真哉

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

    【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005278

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1



【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷用原版

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 湿し水を用いる平版印刷用原版において、N，N-2 置換（メタ）アクリルアミドを含有する親水性ポリマー、架橋剤及び光吸収剤からなる感光性樹脂組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層を有することを特徴とする平版印刷用原版。

【請求項 2】 前記感光性樹脂組成物がさらに疎水性ポリマーを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の平版印刷用原版。

【請求項 3】 前記N，N-2 置換（メタ）アクリルアミドが（メタ）アクリロイルモルホリンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の平版印刷用原版。

【請求項 4】 前記N，N-2 置換（メタ）アクリルアミドがN，N-ジメチル（メタ）アクリルアミドであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の平版印刷用原版。

【請求項 5】 前記親水性ポリマー中のN，N-2 置換（メタ）アクリルアミドの含有量が0.5～20wt%であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の平版印刷用原版。

【請求項 6】 前記親水性樹脂感光層が、光の照射により照射部表面の親水性が親インク性に変化する性質を有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の平版印刷用原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は印刷用の原版、特に湿し水を用いる平版印刷用原版に関する。さらに詳しくは、近赤外領域の光に感光し、明室でも取り扱うことができ、版に直接レーザー光で描画でき、且つ現像や拭き取り操作が不要で、種々の印刷特性に優れた平版印刷用原版に関する。

【0002】

**【従来技術】**

平版印刷、所謂オフセット印刷は紙への印刷に於いて主流であり、広く用いられている。従来このオフセット印刷で用いられる刷版は、印刷原稿を一旦紙等に出力した後、この原稿を写真撮影して版下フィルムを作成し、この版下フィルムを通して感光性の刷版を露光、現像することにより作られていた。

**【0 0 0 3】**

しかし、近年情報のデジタル化とレーザーの高出力化により刷版の作成に於いて上記した版下フィルムを使用せずに、レーザーを走査して直接刷版に描画して版を作成する方法、所謂 C T P (Computer To Plate) 法が実用に供されている。

**【0 0 0 4】**

現在実用化されている C T P 用の原版としては、5 0 0 n m 前後の可視光による光反応を用いたフォトポリマー型の刷版があるが、この版は勿論現像を必要とするだけでなく、解像度が劣り、又明室での取り扱いができないという問題点がある。

**【0 0 0 5】**

そして、このような問題点を改良するために、特開平 7 - 2 0 6 2 9 号公報には、近赤外線領域の光による熱反応を用いた平版印刷用原版が開示され、該版は既に市場に供されている。しかしこの版は明室で取り扱うことができ、且つ解像度も優れるが、依然として現像処理を必要としている。

**【0 0 0 6】**

そこで、湿式現像処理の不要な平版印刷用原版として、特開平 9 - 1 2 7 6 8 3 号公報には、露光領域で自己分散性樹脂粒子が溶融・融着して画像を形成する原版が開示されている。この原版は感光層の非画線部が湿し水で除去が可能な原版であり、いわゆる印刷機上で現像することができ、専用の現像機を必要とはしない。しかし、印刷機上で現像した場合、湿し水やインクを汚染するだけでなく、保存時の湿度管理に厳しさが要求されると言う欠点を有する。

**【0 0 0 7】**

湿式現像も印刷機上現像も必要としない平版印刷用原版として、米国特許 3 4

76937号には、独立し、且つ接触関係に有る疎水性熱可塑性樹脂微粒子を含有する親水性樹脂層を有し、熱により疎水性熱可塑性樹脂粒子が融着し親水性が変化する原版が開示されている。しかし、この原版は特に光照射で描画した際は感度が低く、且つ親水性樹脂層は強度が弱く耐刷性に劣る。又、着インク性を改善するために疎水性熱可塑性樹脂の量を増やすと、簡単に地汚れしてしまうという欠点を有する。

#### 【0008】

更に、特開平7-1850号公報には、親水性樹脂中に該親水性樹脂中の親水基と反応する親油性物質を含むマイクロカプセルを含有した感光層からなる原版であって、光の照射によりマイクロカプセルを破壊して親水性樹脂を親油化する技術が開示されている。しかしこの方法は解像度を上げたり、地汚れを防止するにはマイクロカプセルの粒径を非常に小さくしなければならず、製造が困難であった。

#### 【0009】

更に、特開平7-314934号公報には、チタン又はチタン酸化物等の、無機系の光吸収層の上にシリコン樹脂の撥インク層を積層した構成の原版も開発され市販されている。しかしこの原版はシリコン樹脂層がインクをはじき非画線部となり、近赤外光の照射により画線部が形成されるが、光の照射だけでは照射部のシリコン樹脂層は除去されず、印刷に際しては光を照射した部分のシリコン樹脂を除去するために拭き取り操作を必要とする。このシリコン樹脂の拭き取りが不十分な場合には照射部にインクが十分に付着せず、画線部に欠陥が生じ、うまく印刷できない。

#### 【0010】

そこで本発明者らは親水性ポリマー、架橋剤及び光吸収剤からなる感光性樹脂組成物、あるいは親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤及び疎水性ポリマーからなる感光性樹脂組成物を架橋した親水性樹脂感光層からなり、光の照射により親水性から親インク性に変化する平版印刷用原版を国際公開第01/83234号に開示した。この原版は現像や拭き取り操作が不要で、且つ光照射部の表面だけが変化するため感度、解像度に優れている。この版のさらなる性能向上のために、

親水層の保水性を向上させることが望まれる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、明室で取り扱うことができ、現像や拭き取り操作が不要で、且つ親水性に優れ、湿し水の量を減らしても地汚れし難いCTP用の原版を提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、N，N－2置換（メタ）アクリルアミドを含有する親水性ポリマーを用いた感光性樹脂組成物を架橋して親水性樹脂感光層を形成することにより上記の目的を達成することができることを見出し、本発明に到達した。

【0013】

すなわち、本発明の平版印刷用原版は、湿し水を用いる平版印刷用原版において、N，N－2置換（メタ）アクリルアミドを含有する親水性ポリマー、架橋剤及び光吸収剤からなる感光性樹脂組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層を有することを特徴とする。

【0014】

前記感光性樹脂組成物がさらに疎水性ポリマーを含むことは、本発明の平版印刷用原版の好ましい態様である。

【0015】

前記N，N－2置換（メタ）アクリルアミドが（メタ）アクリロイルモルホリンであることは、本発明の平版印刷用原版の好ましい態様である。

【0016】

また、前記N，N－2置換（メタ）アクリルアミドがN，N－ジメチル（メタ）アクリルアミドであることは、本発明の平版印刷用原版の好ましい態様である。

【0017】

さらに、前記親水性ポリマー中のN，N－2置換（メタ）アクリルアミドの含

有量が 0.5～20wt%であることは、本発明の平版印刷用原版の好ましい態様である。

#### 【0018】

前記親水性樹脂感光層が、光の照射により照射部表面の親水性が親インク性に変化する性質を有することは、本発明の平版印刷用原版の好ましい態様である。

#### 【0019】

##### 【発明の実施の形態】

以下に本発明の平版印刷用原版について詳細に説明する。本発明の平版印刷用原版に於いては基板に水に不溶性の親水性樹脂からなる感光層を設けてなる。この際用いられる基板の具体例としては、アルミ板、鋼板、ステンレス板、銅板等の金属板やポリエステル、ナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ABS樹脂等のプラスチックフィルムや紙、アルミ箔ラミネート紙、金属蒸着紙、プラスチックフィルムラミネート紙等が挙げられる。これらの基材の厚さは特に制限はないが通常100～400 $\mu$ m程度である。又、これらの基材は密着性の改良等のために酸化処理、クロメート処理、サンドブラスト処理、コロナ放電処理等の表面処理を施してもよい。

#### 【0020】

次に本発明の水に不溶性の親水性樹脂からなる感光層に関して詳しく説明する。本発明の平版印刷用原版は湿し水を用いるオフセット印刷用の無現像型の版であり、感光層の光照射部以外は非画像部になる。従って本発明の感光層は親水性で、且つ水に溶けないことが必要である。そして、本発明の原版は光を照射した部分の該感光層はアブレーションにより取り除かれることはなく、感光層の親水性が親インク性に変化する。そのため、本発明の原版は光の照射後に現像や拭き取り等が不要となるが、上記したような特性の変化を具現化するために、本発明の感光層は、親水性ポリマー、架橋剤及び光吸収剤を含有してなる感光性樹脂組成物、好ましくは親水性ポリマー、架橋剤、疎水性ポリマー及び光吸収剤を含有してなる感光性樹脂組成物を架橋してなるものである。親水性ポリマーは架橋することにより水に不溶となる。

#### 【0021】



本発明の感光層に用いられる親水性ポリマーは、N，N－2置換（メタ）アクリルアミドを必須の成分として含有し、親水性基及び架橋剤と反応する官能基（架橋官能基）を有するポリマーである。親水性ポリマーの親水性基としては、例えば、水酸基、アミド基、アミノ基、スルホンアミド基、オキシメチレン基、オキシエチレン基等、更にカルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の酸性基やこれら酸性基のアルカリ金属塩やアミン塩等が挙げられる。

#### 【0022】

又架橋官能基としては、水酸基、アミド基、アミノ基、イソシアナート基、グリシジル基、オキサゾリン基、メチロール基、及びメチロール基とメタノールやブタノール等のアルコールとが縮合したメトキシメチル基やブトキシメチル基等、更にカルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の酸性基やこれら酸性基のアルカリ金属塩やアミン塩等が挙げられる。

#### 【0023】

親水性ポリマーのより具体的な例としては、水溶性の以下のポリマーが挙げられる。即ち、セルロース類、ゼラチン、前記した親水性基や架橋官能基を有する不飽和酸及びその誘導体類やN－ビニルアセトアミド、N－ビニルホルムアミド、酢酸ビニル、ビニルエーテル等を重合、共重合してなるポリマー及びこのポリマーの加水分解ポリマー等である。

#### 【0024】

前記した親水性基や架橋官能基を有する不飽和酸及びその誘導体の具体例としては、水酸基を有する不飽和酸誘導体としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチロール（メタ）アクリルアミドや、該メチロール（メタ）アクリルアミドとメチルアルコールやブチルアルコールとの縮合物であるメトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

#### 【0025】

アミド基を有する不飽和酸誘導体としては無置換又は置換（メタ）アクリルア

ミド、無置換又は置換イタコン酸アミド、無置換又は置換フマル酸アミド、無置換又は置換フタル酸アミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等が挙げられる。無置換又は置換（メタ）アクリルアミドのより具体例としては、（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、スルホン酸プロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。前記イタコン酸アミド等の二塩基酸アミドの場合は一方のカルボキシル基がアミド化されたモノアミドであっても良く、両方のカルボキシル基がアミド化されたジアミドであっても良い。更に、グリシジル基を有する不飽和酸誘導体としては、グリシジル（メタ）アクリレート、パラビニルフェニルグリシジリエーテル等が挙げられる。

#### 【0026】

カルボキシル基を有する不飽和酸としては、（メタ）アクリル酸等の一塩基不飽和酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸及びその無水物等の二塩基不飽和酸やこれら二塩基不飽和酸のモノエステル、モノアミド等が、挙げられる。

#### 【0027】

又、スルホン酸基を有する不飽和酸としては、スルホエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルメチルスルホン酸、イソプロペニルメチルスルホン酸、（メタ）アクリル酸にエチレンオキシド、又はプロピレンオキシドを付加したアルコールの硫酸エステル（例えば、三洋化成工業(株)のエレミノール<sup>TM</sup>RS-30）、（メタ）アクリロイロキシエチルスルホン酸、モノアルキルスルホコハク酸エステルとアリル基を有する化合物とのエステル、モノアルキルスルホコハク酸エステルとグリシジル（メタ）アクリレートとの反応生成物等が、ホスホン酸基を有する重合性不飽和モノマーとしては、ビニルリン酸、リン酸モノ（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリレート、リン酸モノアルキルエステルのモノ（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリレート等が挙げられる。

#### 【0028】

これらのカルボキシル基、スルホン酸基やホスホン酸基はアルカリ金属、アルカリ土類金属やアミン類で中和されていても良い。中和に用いられるアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウム等が、アルカリ土類金属としては、カルシウム、マグネシウム等が、及びアミンとしては、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

#### 【0029】

重合するに際しては前記したこれらの不飽和酸及びその誘導体と共重合可能なモノマーを併用しても良い。共重合可能なモノマーとしては、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソポロニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル等が挙げられる。尚、前記の記述に於いて、（メタ）アクリルアミドや（メタ）アクリル酸等に於ける（メタ）アクリル、（メタ）アクリロイル、更に（メタ）アクリレート等はアクリルとメタクリル、アクリロイルとメタクリロイル、アクリレートとメタクリレートの両者を意味する。

#### 【0030】

N, N-2 置換（メタ）アクリルアミドの具体例としては、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン等が挙げられる。これらの中では、（メタ）アクリロイルモルホリン、または N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミドが好ましい。

#### 【0031】

本発明において親水性ポリマー中の N, N-2 置換（メタ）アクリルアミドの

含有量は、好ましくは0.5～20wt%、より好ましくは1～10wt%である。N，N-2置換（メタ）アクリルアミド含有量がこの範囲内であれば、親水性が高く非画像部が汚れ難いという効果を十分発現でき、親インク性の置換基による地汚れも起こし難い。

#### 【0032】

本発明の特徴は架橋した親水性樹脂感光層の親水性ポリマーがN，N-2置換（メタ）アクリルアミドを含有していることである。これによって親水性が高く非画像部が汚れにくい平版印刷用原版を得ることができる。このような効果が発現する理由は明確ではないが、分子内あるいは分子間水素結合を形成しやすいアミド水素をアルキル基や複素環により置換することで分子内あるいは分子間水素結合の形成が阻害され、印刷時に供給される湿し水との結びつきが強くなるためであろうと推定している。これにより現像や拭き取り操作が不要で、且つ親水性に優れPS版並みに水量を減らしても地汚れしないCTP用の版に用いられる印刷用原版を提供することが可能となった。

#### 【0033】

本発明の親水性ポリマーを架橋するのに用いられる架橋剤としては、前記親水性ポリマーと架橋反応して親水性ポリマーを水に不溶性にすることにより親水性樹脂感光層の耐刷性を向上させるものであればよく、例えば、親水性ポリマー中の架橋性官能基である水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、グリシジル基、場合によってはアミド基と反応する公知の多価アルコール化合物類、多価カルボン酸化合物やその無水物類、多価グリシジル化合物類、多価アミン、多価イソシアネート化合物やブロックイソシアネート化合物、エポキシ樹脂、オキサゾリン樹脂、アミノ樹脂等が挙げられる。

#### 【0034】

本発明に於いては前記した架橋剤の中でも、硬化速度と感光性樹脂組成物の室温での安定性や感光層の親水性と耐刷性のバランス等から公知の種々の水性エポキシ樹脂、公知のオキサゾリン樹脂、公知のアミノ樹脂、水性ブロックイソシアネート化合物が好ましい。アミノ樹脂としては、公知のメラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂やグリコールウリル樹脂等やこれら樹脂の変性樹脂、例

えばカルボキシ変性メラミン樹脂等が挙げられる。又、架橋反応を促進するために、前記したエポキシ樹脂を用いる際には3級アミン類を、アミノ樹脂を用いる場合は、パラトルエンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸類、塩化アンモニウム等の酸性化合物を併用しても良い。

#### 【0035】

上記架橋剤の主な役割は、前記親水性ポリマーを架橋し親水性ポリマーを水に不溶性にすることであるが、さらに架橋剤が自己重合性を有する場合には、感光層において該架橋剤が親水性ポリマー中に島相を形成し、感光層中の光吸収剤が光を吸収剤して光エネルギーを熱エネルギーに変換した際、発生した熱により島相が発泡し、光照射部表面の親水性を親インク性に変化させることも含まれる。

#### 【0036】

本発明の感光性樹脂組成物には、光の照射により照射部表面の親水性が親インク性に変化しやすいように疎水性ポリマーを用いることが望ましい。疎水性ポリマーとしては、版の感度、光照射した際の親インク化のしやすさ等から動的光散乱法で測定した平均粒子径が0.005～0.5 $\mu$ mの水分散疎水性樹脂が好ましく、0.01～0.2 $\mu$ mのものが更に好ましい。水分散疎水性樹脂とは、微細なポリマー粒子と必要に応じて該粒子を覆う保護剤からなる粒子を水性液に分散させた疎水性ポリマーを意味し、不飽和モノマーを乳化重合や懸濁重合することによって作られた疎水性ポリマー、特に酸性基を有する疎水性ポリマー、又は該ポリマーの有機溶剤溶液を必要ならば酸性基を中和したり、分散安定剤を加えて水中に分散したポリマー、必要ならば有機溶剤を溜去したポリマー等が挙げられる。水分散疎水性樹脂は、より具体的には例えば、ビニルポリマー系ラテックス、共役ジエンポリマー系ラテックス、アクリル系ラテックス、水分散ポリウレタン樹脂、水分散エポキシ樹脂等が挙げられる。

#### 【0037】

上記疎水性ポリマーの役割は、感光層において該疎水性ポリマーが親水性ポリマー中に島相として形成され、感光層中の光吸収剤が光を吸収剤して光エネルギーを熱エネルギーに変換した際、発生した熱により島相の疎水性ポリマーが熱的に溶融・融着し、光照射部表面の親水性を親インク性に変化させると推定される

。この熔融・融着による親インク性への変化を効率よく行わせるには、疎水性ポリマーの平均粒子径が前記したように  $0.005 \sim 0.5 \mu\text{m}$  が好ましい。この粒子径の範囲内であれば、発生した熱で疎水性ポリマーが熔融・融着しやすく、感度に優れ、感光層の親水性が低下することもない。

#### 【0038】

本発明の感光層に上記疎水性ポリマーを使用する場合、疎水性ポリマー量は光照射部の親インク化の点からは多い方が好ましいが、多くなり過ぎると地汚れを起こし好ましくない。この点から本発明に於ける感光性樹脂組成物中の疎水性ポリマー量は、固形分として  $70 \text{ wt} \%$  以下であることが好ましい。

#### 【0039】

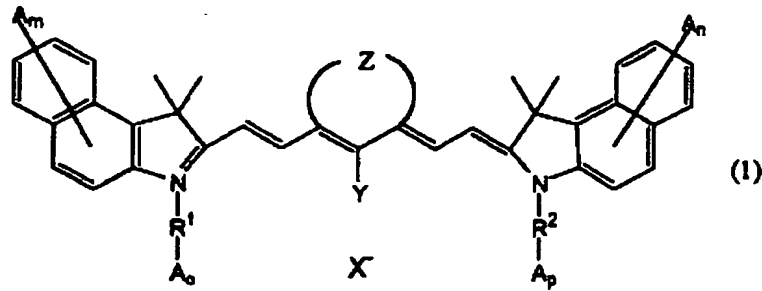
本発明の感光層に用いられる光吸収剤としては、光を吸収して熱を生じるものであればよく、光の照射に際しては光吸収剤が吸収する波長域の光を適宜用いればよい。光吸収剤の具体例としては、シアニン系色素、ポリメチン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、アントラシアニン系色素、ポルフィリン系色素、アゾ系色素、ベンゾキノロン系色素、ナフトキノロン系色素、ジチオール金属錯体類、ジアミンの金属錯体類、ニグロシン等の各種色素、及びカーボンブラック等が挙げられる。

#### 【0040】

これらの色素に於いては、明室での取り扱い性、露光機に用いる光源の出力や使い易さの点から  $750 \sim 1100 \text{ nm}$  の領域の光を吸収する色素が好ましい。色素の吸収波長域に関しては置換基や  $\pi$  電子の共役系の長さ等により変えることが出来る。これらの光吸収剤は感光性樹脂組成物が含まれる水溶液に溶解していても、又分散していても良い。前記した光吸収剤の中で、本発明に於いては親水性の光吸収剤が好ましい。より具体的には光吸収剤の吸収波長と親水性の点から、下記一般式(1)で示されるシアニン色素が好ましい。

#### 【0041】

## 【化1】



〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ はアルキル基、または一部を他の原子又は原子団で置き換えたアルキル基、 $A$ はそれぞれ独立にスルホン酸基またはスルホン酸塩、 $Y$ は水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、もしくはハロゲン原子で置換されている官能基、 $Z$ は水素原子または環状構造を形成するアルキレン基を示し、一部が他の原子または原子団で置き換えられていてもよい。また、 $n$ 、 $m$ はそれぞれ独立して0～6の整数を表し、 $o$ 、 $p$ はそれぞれ独立して0または1を表し、分子内のスルホン酸またはスルホン酸塩の数は $m+n+o+p \geq 1$ 。 $X$ は1価の陰イオン、ただしナフト縮合環の $N^+$ とスルホン酸基が分子内で塩を作る場合にはなくともよい。〕

## 【0042】

さらに、本発明の感光性樹脂組成物には、印刷条件に対する安定性を広げるため、種々の界面活性剤を添加することが望ましい。前記界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が挙げられる。また、感光性樹脂組成物水溶液の塗布性を良化するため、ハジキ防止剤、レベリング剤等の添加剤を添加しても良い。

## 【0043】

本発明の水に不溶の親水性樹脂からなる感光層は、親水性ポリマー、架橋剤及び光吸収剤を含有する感光性樹脂組成物が含まれる溶液、好ましくは親水性ポリマー、架橋剤、疎水性ポリマー及び光吸収剤を含有する感光性樹脂組成物が含まれる溶液を基板に塗布し、乾燥、硬化すればよい。塗布する方法としては塗布する溶液の粘度や塗布速度等によって異なるが、通常例えば、ロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、カーテンフローコーター、ダイコーターや

スプレー法等を用いれば良い。塗布溶液を塗布した後、加熱して乾燥及び親水性ポリマーの架橋を行う。加熱温度は通常 5 0 ~ 2 0 0 ℃程度である。感光層の膜厚は特に制限はないが、通常 0 . 5 ~ 1 0  $\mu$  m 程度が好ましい。

#### 【 0 0 4 4 】

本発明の印刷原版に於いては、親水性樹脂からなる感光層を形成した後、カレンダー加工したり、又該感光層を保護するために感光層の上にフィルムを積層しても良い。

#### 【 0 0 4 5 】

本発明の平版印刷用原版は光吸収剤の吸収波長域の光、例えば 7 5 0 ~ 1 1 0 0 n m の領域の光を照射すると、光吸収剤が該光を吸収して発熱する。この発熱により感光層の光照射部は、自己重合した架橋剤が発泡したり、疎水性ポリマーが熱融着して親水性が失われ親インク化する。この際、光の照射量を大きくし過ぎたり、又光吸収剤を多量に添加したりすると感光層が分解、燃焼等によって除去、融除されてしまい、照射部の周辺に分解物が飛散するので、このようなことは避けなければならない。

#### 【 0 0 4 6 】

このように本発明の平版印刷用原版は光を照射した部分の感光層の親水性が親インク性に特性が変化し、現像や拭き取り操作をしなくても光の照射部にはインクが付着し、印刷が可能となる。

#### 【 0 0 4 7 】

本発明の平版印刷用原版の光の照射に用いられる光の波長は特に限定はなく、光吸収剤の吸収波長域に合致する光を用いればよい。照射に際しては照射速度の点から収束光を高速で走査するのが好ましく、使用し易く、且つ高出力の光源が適しており、この点から照射する光としてはレーザー光、特に 7 5 0 ~ 1 1 0 0 n m の波長域の発振波長を有するレーザーの光が好ましく、例えば 8 3 0 n m の高出力半導体レーザーや 1 0 6 4 n m の Y A G レーザーが用いられる。これらのレーザーを搭載した露光機は所謂サーマル用プレートセッター（露光機）として既に市場に供されている。

#### 【 0 0 4 8 】



**【実施例】****[実施例 1]**

(親水性ポリマー P-1 の合成)

1 0 0 0 c c のフラスコに水 5 0 0 g を入れ、窒素をバブリングして溶存酸素を除去した後、8 0 ℃ に昇温した。窒素ガスを上記フラスコに流しながら、そこにアクリルアミド 1 3 7 . 1 g、アクリロイルモルホリン 7 . 9 g、2-ヒドロキシエチルアクリレート 5 g、水 1 5 0 g、ホスフィン酸ナトリウム一水和物 0 . 3 g からなるモノマー溶液と過硫酸カリウム 1 . 5 g を水 1 0 0 g に溶解した開始剤の水溶液を、内温を 8 0 ℃ に維持しながら、別々に 2 時間に渡り連続滴下した。滴下終了後 8 0 ℃ で 3 時間重合を続けた。最後に水 1 0 0 g を加え、親水性ポリマー P-1 の 1 5 % 水溶液を合成した。

**【0 0 4 9】**

(平版印刷用原版の作成)

厚さ 0 . 2 mm のポリエステルフィルムに下記組成 (単位：質量部と w t %、以下同様) からなる感光性樹脂組成物が含まれる水溶液をドクターブレードを用いて塗布した後、1 2 0 ℃ で 1 5 分間乾燥し、2  $\mu$  m の膜厚の感光層を成膜して平版印刷用原版を作成した。

上記親水性ポリマー P-1 の水溶液 (固形分 1 5 %、アクリロイルモルホリン 5 . 3 %) 4 0 0 部

メチル化メラミン樹脂 (三井サイテック (株) 製サイメル™ 7 0 1、固形分 8 2 %) 4 9 部

シアニン色素 (日本感光性色素 (株) 製 I R - 1 2 5、固形分 5 %) 1 0 0 部

アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬 (株) 製ネオコール™ Y S K、固形分 7 0 %) 0 . 1 4 部

**【0 0 5 0】**

(描画)

この版に波長 8 3 0 n m の半導体レーザー光を 3 5 0 m J / c m<sup>2</sup> の照射エネルギー密度となるように集光しながら走査照射して、2 0 0 線 / インチの画像情

報の描画を行った。

### 【0051】

#### (印刷評価)

この露光した版を湿し水を用いるオフセット印刷機（三菱重工製ダイヤ1F-4）にセットし、湿し水として（株）日研化学研究所製のH液アストロマーク3の2%水溶液、インクとして東洋インキ製造（株）製のハイエコー<sup>TM</sup>SOYを使用して印刷を行った。その結果、湿し水量をPS版並みの、印刷機の実力の50%に減らしても光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現された。5千枚印刷後でも未照射部にはインクが全く付かず、照射部へのインク付着性も損なわれなかった。

### 【0052】

#### [実施例2]

実施例1に於いて、基板をポリエステルフィルムから、接着性向上のため予めプライマーとして1 $\mu$ mの厚さのウレタン樹脂（第一工業製薬（株）製スーパーフレックス<sup>TM</sup>410）を塗布した厚さ0.3mmのアルミニウム板に置き換えた以外は実施例1と同様にして平版印刷用原版を作り、描画及び印刷評価を行なったところ、PS版並みに湿し水量を減らしても光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現された。1万枚印刷後でも未照射部にはインクが全く付かず、照射部へのインク付着性も損なわれなかった。

### 【0053】

#### [実施例3]

実施例1の感光性樹脂組成物を下記組成に代えた以外は実施例1と同様にして平版印刷用原版を作った。

上記親水性ポリマーP-1の水溶液（固形分15%、アクリロイルモルホリン5.3%）270部

メチル化メラミン樹脂（三井サイテック（株）製サイメル<sup>TM</sup>385、固形分80%）13部

水分散ウレタン樹脂（第一工業製薬（株）製スーパーフレックス<sup>TM</sup>410、

固形分 40%) 125部

シアニン色素 (日本感光性色素 (株) 製 IR-125、固形分 5%) 200部

アニオン性界面活性剤 (第一工業製薬 (株) 製ネオコール<sup>TM</sup>YSK、固形分 70%) 0.14部

【0054】

この版に波長 830 nm の半導体レーザー光を  $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の照射エネルギー密度となるように集光しながら走査照射して、200 線/インチの画像情報の描画を行い、印刷評価を行ったところ、PS 版並みに湿し水量を減らしても光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現された。

【0055】

[実施例 4]

実施例 1 において親水性ポリマーのアクリロイルモルホリンを N、N-ジメチルメタクリルアミドに代えた以外は実施例 1 と同様にして平版印刷用原版を作り、描画および印刷評価を行なったところ、PS 版並みに湿し水量を減らしても光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現された。

【0056】

[比較例 1]

実施例 1 において親水性ポリマーのアクリロイルモルホリンを N-メチルメタクリルアミドに代えた以外は実施例 1 と同様にして平版印刷用原版を作り、描画および印刷評価を行なったところ、湿し水量が印刷機の能力の 70% と多いときには光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現されたが、湿し水量を PS 版並みの、印刷機の能力の 50% に減らすと地汚れが発生した。

【0057】

[比較例 2]

実施例 1 において親水性ポリマーをポリアクリルアミドに代え、乾燥を 120

℃で2時間にした以外は実施例 1 と同様にして平版印刷用原版を作り、描画および印刷評価を行なったところ、湿し水量が印刷機の能力の 7 0 % と多いときには光の未照射部にはインクが全く付かず、一方、照射部にはインクが十分に付着し、描画した画像が印刷用紙上に再現されたが、P S 版並みに湿し水量を減らすと地汚れが発生した。

【 0 0 5 8 】

【発明の効果】

本発明の平版印刷用原版を用いれば、現像や拭き取り等の工程が不要で、且つ、親水性に優れ、地汚れしない平版印刷版を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 明室で取り扱うことができ、現像や拭き取り操作が不要で、且つ親水性に優れ、湿し水の量を減らしても地汚れし難い C T P 用の原版を提供する。

【解決手段】 平版印刷用原版は、湿し水を用いる平版印刷用の原版において、N，N－2 置換（メタ）アクリルアミドを含有する親水性ポリマー、架橋剤及び光吸収剤からなる感光性樹脂組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層を有することを特徴とする。また、平版印刷用原版は、N，N－2 置換（メタ）アクリルアミドを含有する親水性ポリマー、架橋剤、光吸収剤及び疎水性ポリマーからなる感光性樹脂組成物を架橋してなる親水性樹脂感光層を有することが好ましい。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 0 1 6 5 6
受付番号	5 0 2 0 1 5 5 5 6 2 6
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 14 年 10 月 16 日
-------	-------------------

次頁無



特願 2 0 0 2 - 3 0 1 6 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 8 8 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 0 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号  
氏 名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号  
氏 名 三井化学株式会社